

JP 50-115293
Q81593

Tetrafluoro ethylene-hexafluoropropene copolymers - useful for producing pore-free moulded articles

Patent Assignee: DAIKIN IND LTD

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 50115293	A	19750909				197551	B
JP 81044883	B	19811022				198147	

Priority Applications (Number Kind Date): JP 7422600 A (19740226)

Abstract:

JP 50115293 A

Tetrafluoroethylene-hexafluoropropene copolymers (5-25 wt. % hexafluoropropene and 1-100x10⁴ poise apparent melt viscosity at 380 degrees and 0.457 kg/cm² shear stress) are kept for <10 min at 360-400 degrees and treated at temp. between 150 and the m.pt. of the copolymers to reduce the volatile content to 70% to the original and to produce pore free moulded articles.

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 1434279

BEST AVAILABLE COPY



特許願

特許庁長官 謹

昭和49年 2月26日

1.発明の名称

テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン
共重合体の製造方法

2.発明者

大日本興業株式会社
住所 大阪府大阪市東淀川区瑞光通6-12

氏名 中川義一

(ほか4名)

3.特許出願人

住所 大阪府大阪市北区梅田8番地 新阪急ビル

名称 (285) ダイキン工業株式会社

代表者 山田 稔

4.代理人 T541

住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内

電話 大阪 (06) 282-5521

氏名 弁理士 (6214) 皆山 隆 (ほか1名)

明細書

1.発明の名前

テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロ
ペン共重合体の製造方法

2.特許請求の範囲

1.共重合体中のヘキサフルオロプロペン含量が
5~25質量%で比溶融粘度が $1 \sim 1.00 \times 10^4$
ボイズである場合後のテトラフルオロエチレン-
ヘキサフルオロプロペン共重合体を、360~
400℃の温度範囲で10分以下加熱した後、
150℃より高く前記共重合体の融点より低い温
度範囲において解放条件下で処理し、前記共重合
体の揮発分含量を初期揮発分含量の70%以下に
減少させることを特徴とする発泡の生じない環
状の優れたテトラフルオロエチレン-ヘキサ
フルオロプロペン共重合体の製造方法。

3.発明の詳細な説明

本発明は改良されたテトラフルオロエチレン-
ヘキサフルオロプロペン共重合体を製造する方法
に関する。

⑩ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 50-115293

⑫公開日 昭50(1975) 3. 9

⑬特願昭 49-22600

⑭出願日 昭49(1974) 2. 26

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

6779 44
6779 44
7342 44

⑮日本分類

260C121
260C12
260A5

⑯Int.CI:

C08F 214/26
C08F 6/00
(C08F 214/26
C08F 214/28)

従来、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオ
ロプロペン共重合体の製造方法に関して多くの方
法が提案されている。例えば、特公昭34-85
44号明細書において、テトラフルオロエチレン
とヘキサフルオロプロペンの水性堿化共重合体
を $1081 \sim 86227 - 0.0235T$ (但し、 t
は加熱時間(時)、 T は加熱温度(℃)となる場合
に従つて揮発分を除去しながら $300 \sim 400$
℃の温度範囲で加熱処理することが提案されてい
るが、この目的を達成するには極めて高い温度を
必要とするために共重合体が溶融して相互に融着
する。そのため、融着してその後の使用に供す
ることがばばは困難であり、また容器に強く密
着しているため容器から剥離することが容易でな
い。また、例えば、特公昭42-20781号明
細書においては、揮発分が充分少い程に高い溶
融粘度の共重合体を加熱処理して成形加工に適する
ように溶融粘度を下げる方法が提案されているが
、溶融粘度を下げるためにかなり厳しい加熱処理
を要するため不適である。

更に、揮発分が化学的不安定な末端に多くのものであるとして、例えば米国特許第3,085,083号明細書に記載の如く水蒸気で処理して末端を安定化させる方法や、特公昭46-3179号明細書に記載の如くメタノールと接触せしめ末端を安定なメチルエステルに変換させる方法等が提案されているが、これらは何れも発泡のために特殊な装置を要し経済的な面から不利益をこうむるのみならず、操作の過程において好ましくない不純物の混入が避けられない。

本発明に末端の安定なハロオレフィン共合体は、過剰開始剤として特定のバーグロロフルオロジアシルパーオキサイドを使用する特公昭47-44031号明細書に記載された方法に従つて容易に取得することができる。しかしながら、かかる条件のもとに得られた共合体についても、通常の条件下で流動し得るに好ましい程度の溶解粘度を有するものについては揮発分含量は末端不安定な従来の重合体より減少しているにも拘らず、成形時や加熱押出によるペレット化時には発泡がな

型体の発泡の有無を決めるのではなく、本試験に用いた重合の結合形式が発泡に關係していることを示すものと考えられる。また、この準実の極左として成型体の機械的性質、とくに伸度がこの発泡の生起の程度と深く関連していることも挙げることができる。

本発明は、以上のような発泡がなく機械的性質の優れたテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロパン共重合体を製造する新しい方法を提供することを目的とするものである。本発明の目的は、ヘキサフルオロプロパン含量が5~25質量%で比溶解粘度が1~ 1.0×10^{-4} ボイズである重合後のテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロパン共重合体を、360~400℃の温度範囲で10分以下加熱した後、150℃より高く前記共重合体の融点より低い温度範囲において解放条件下で処理し、前記共重合体の揮発分含量を初期揮発分含量の70%以下に減少させることによって達せられる。

本発明の方法で製造されるテトラフルオロエチ

レン昭50-115299(2)いのに、これを二次加工するために加熱するときに成形体中に気泡を生じることがあり、更にこの重合体から発泡なしに成型体が製造されても、この成型体は機械的性質が劣るために限られた用途にしか使用できない場合があるという問題点を有している。

この発泡現象について少しきわしく観察すると、例えば前記特公昭47-44031号明細書に記載の方法に従つて得られたヘキサフルオロプロパン含量が8~20質量%、比溶解粘度が5~ 10×10^{-4} ボイズ程度のテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロパン共重合体を350℃以下の温度で成形した場合には、成型体を二次加工のために融点以上の温度で加熱しても350℃以下なら発泡はないが、350℃以上の温度で成形した場合には成型体を融点以上の温度で加熱すると発泡が起る。このように構造的に末端の安定な共重合体にも発泡が起り、また成形温度の高低によって発泡の起り方に差異が生ずることは、末端の安定度や揮発分含量のみがこの重合体から得られる成

型-ヘキサフルオロプロパン共重合体は、溶解押出や射出等の成型時に発泡しないことはもちろん、その成型体を二次的成形等のために融点以上に加熱するときにも発泡を生じることがない。また、この共重合体の機械的性質は、本発明の始発端をしない重合後の共重合体に比して顯著に改良されている。とくに、重合後の共重合体の伸度が約100%と非常に不満足なものであるのに、本発明の共重合体ではこの値が約2倍以上となつて延伸分値も拡大される。

本明細書において、前記重合後の共重合体とは、重合後に通常の洗浄、乾燥等の外に特別な熱的処理を受けていない共重合体を意味する。

なお、本明細書において、共重合体中のヘキサフルオロプロパン含量(質量%)は、厚さ約2ミルのフィルムの赤外線吸収スペクトルにおいて、波数980cm⁻¹における吸光度を波数2350cm⁻¹における吸光度で割つて得られる値を3.2倍した数値として求める。

また、共重合体の比溶解粘度は、0.457kp/

更に、揮発分が化学的不安定な末端に多くのものであるとして、例えば米国特許第3 0 8 5 6 8 3号明細書に記載の如く水蒸気で処理して末端を安定化させる方法や、特公昭 6 - 3 1 7 0 号明細書に記載の如くメタノールと接触せしめ末端を安定なメチルエステルに変換させる方法等が提案されているが、これらは例れも冠状のために特殊な装置を要し経済的な面から不利益をこうむるのみならず、操作の過程において好ましくない不純物の混入が避けられない。

本質的に末端の安定なハロオレフィン共合体は、造合開始剤として特定のバーカロロフルオロジアシルバーオキサイドを使用する特公昭 4 7 - 4 4 0 3 1 号明細書に記載された方法に従つて容易に取得することができる。しかしながら、かかる条件のもとに得られた共合体についても、通常の条件下で成型し得るに好ましい程度の溶解粘度を有するものについては揮発分含量は末端不安定な従来の重合体より減少しているにも拘らず、成形時や加熱揮出によるペレット化時には発泡がな

型体の発泡の有無を決めるのではなく、本質的に重合体の結合形式が発泡に關係していることを示すものと考えられる。また、この事実の極左として成型体の機械的性質、とくに伸度がこの発泡の生起の程度と深く関連していることも挙げることができる。

本発明は、以上のような発泡がなく機械的性質の優れたテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン共重合体を製造する新しい方法を提供することを目的とするものである。本発明の目的は、ヘキサフルオロプロペン含量が 5 ~ 25 質量% で比溶融粘度が 1 ~ 1.00×10^4 ポイズである重合後のテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン共重合体を、3 6 0 ~ 4 0 0 ℃ の温度範囲で 10 分以下加熱した後、1 5 0 ℃ より高く前記共重合体の融点より低い温度範囲において解説条件下で処理し、前記共重合体の揮発分含量を初期揮発分含量の 70 % 以下に減少させることによつて達せられる。

本発明の方法で製造されるテトラフルオロエチ

特開昭50-115293 (2)

いのに、これを二次加工するために加熱するときに成型体中に気泡を生じることがあり、更にこの重合体から発泡なしの成型体が製造されても、この成型体は機械的性質が劣るために限られた用途にしか使用できない場合があるという問題点を有している。

との発泡現象について少しくわしく観察すると、例えば前記特公昭 4 7 - 4 4 0 3 1 号明細書に記載の方法に従つて得られたヘキサフルオロプロペン含量が 8 ~ 2.0 質量% 、比溶融粘度が 5 ~ 10×10^4 ポイズ程度のテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン共重合体を 3 5 0 ℃ 以下での加熱で成型した場合には、成型体を二次加工のために融点以上の温度で加熱しても 3 5 0 ℃ 以下なら発泡はないが、3 5 0 ℃ 以上の温度で成型した場合には成型体を融点以上の温度で加熱すると発泡が起る。このように構造的に末端の安定な重合体にも発泡が起り、また成型温度の高揚によって発泡の起り方に差異が生ずることは、末端の安定度や揮発分含量のみがこの重合体から得られる成

型-ヘキサフルオロプロペン共重合体は、溶解押出し等の成型時に発泡しないことはもちろん、その成型体を二次的成形等のために融点以上に加熱するときにも発泡を生じることがない。また、この共重合体の機械的性質は、本発明の融点をしない重合後の共重合体に比して著者に改良されている。とくに、重合後の共重合体の伸度が約 1 0 0 % と非常に不満足なものであるのに、本発明の共重合体ではこの値が約 2 倍以上となって応用分野も拡大される。

本明細書において、前記重合後の共重合体とは、重合後に通常の洗浄、乾燥等の外に特別の熱的処理を施していない共重合体を意味する。

なお、本明細書において、共重合体中のヘキサフルオロプロペン含量(質量%) は、感度約 2 % のフィルムの赤外線吸収スペクトルにおいて、波数 $9 8 0 \text{ cm}^{-1}$ における吸光度を波数 $2 3 5 0 \text{ cm}^{-1}$ における吸光度で割つて得られる値を 3.2 倍した数値として求めることとする。

また、共重合体の比溶融粘度は、0.457 kp /

約² の換断应力下に、温度380℃で測定した見かけ溶融粘度を意味する。則ち、この値は、高化成フローテスターを使用して求めたもので、共重合体を内径9.5mmのシリングーに装填し、温度380℃に5分間保持したのち5mmのピストン荷重下に内径2.1mm、延長8mmのオリフィスを通して押出し、このときの押出速度(1/分)で53150を割って得られる値で、ボイスで表わされたものである。

更に、共重合体中の揮発分含量は、乾燥した共重合体を約10mm²相当量の下に380℃に30分間加熱して揮発分を放出させ、このとき失なわれる共重合体の質量の全重合体に占める割合によって示される。

本発明の加熱処理は、前記のとおり2段階から成るものであつて、まず重合後の共重合体を360～400℃での温度範囲で10分以下加熱する。この加熱処理は、共重合体を圓筒炉を電気炉で加熱するというような開放条件下に行なつてもよいし、また密閉条件下に行なつてもよい。密閉条件

出機の中で実施することができる。また、第一段階の加熱処理の温度が360℃より低い場合には、第二段階での加熱処理を行なつても、本発明の目的とする挥发のない成膜的性質の良好な共重合体は得られない。一般に本発明の第一段階の加熱処理の条件は、前記2つの公知の加熱処理方法に比して緩和である。事実、これら公知の方法においては加熱処理の過程で溶融粘度の変化、とくに低下が起り、公知の方法はこのことを機械的な目的としているのに対し、本発明は第一段階の加熱処理において溶融粘度を変化させることは本質的に必要でなく、事実、加熱処理条件が緩和であるから変化があつても微小である。

第二段階の加熱処理は、150℃より高く共重合体の融点より低い温度において、密閉条件下に行なわれる。この共重合体の融点はヘキサフルオロブロベンの共重合体中の含量によって変化するが、本発明の対象とする含量の範囲内では約210～300℃である。具体的な加熱処理の方法としては、第一段階の加熱処理後、共重合体を皿、鍋

等の加熱とは、例えば、共重合体を溶融押出機によつて押出成形するような、実質的な熱処理を外気と接触させることなくもつぱら押出機の中で絞りさせるような場合である。この方法を採用するときは、押出機をペレタイマーとして使用し、熱処理をペレッティングと同時に絞りさせることができる。前述の特公昭34-8544号あるいは特公昭42-26781号明細書における加熱処理に比して本発明の第一段階の加熱処理はさわめて短時間で終了するため、このようにペレタイマー等の押出機によつて簡単に行なうことができる。更に、こうした密閉系での加熱処理は異物の混入等の可能性を最小限にすることができる。この第一段階の加熱処理の時間400℃をこえると共重合体の分解が起るので、一般的には好ましくない。しかし、重合後の共重合体の溶融粘度が高すぎる場合には、最初400℃以上の温度で加熱して溶融的に分解を行なわせ、次いで400℃以下の温度において処理することができる。いうまでもなく、このような加熱処理の過程は一つの押

などに広げ、電気炉中に加热するような方法がとられる。加热に要する時間は温度によつて異なるが、200℃以上の温度では1時間以上を要し、一定時間を越えると時間をいくら多くしても揮発分含量は飽和値に達し、一定値以下にはならない。この加熱処理は通常常圧下で行なわれるか、減圧下で行なうともできる。

重合後のテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロブロベン共重合体の揮発分含量は重合条件によつて大きく異なり、通常0.2%以上、高いときは1.5%にも達する。この揮発分は本発明の第一段階の加熱処理によつてよりむしろ第二段階の加熱処理によつて実質的に低減される。第一段階の加熱処理においてペント式押出機のような加熱しつつ成形する方法をとれば揮発分の減少には多少効果はあるが、これのみでは決して本発明の目的とする共重合体の安定化は達成られない。

加熱処理後の最終揮発分の含量は、振料である重合後の共重合体の揮発分含量の70%以下になつていることが必要である。多くの場合、第一段

時の加熱処理の終了時にはこの目標値が達成されず、第二成形の加熱処理後に略めて送せられるのが普通である。ことに、本発明の第二成形の加熱処理の意義の重大性が強調される。更に、必ずすべきことは、このように加熱処理された後の本発明の共重合体の揮発分含量は上記のとおり原料共重合体のそれの70%以下であればよく、その数値範囲に絶対的な制限はないことである。したがつて、これまでの各種の公知の方法が必要としたようす揮発分含量を9.3%以下とすることは、全く必要でなく、後記実施例に見られるよう揮発分含量が0.7%という高い値であつても十分満足な共重合体となる。

本発明方法における処理前と処理後の揮発分含量の関係は、グラフに描いて理解することができる。即ち、処理前の共重合体の揮発分含量の値をグラフの横軸(×軸)にとり、縱軸(△軸)に処理後の共重合体の揮発分含量の値をとり、このグラフ上に $y = 0.7 \times$ の直線を描くと、本発明により二次発泡のない成型品の得られるのは処理前と

た。 100×10^4 ポイズを超えると、粘度が高くて溶融加工時の流れが悪くなるために、成型に適さなくなり、あるいはこれを加工しうるすれば過度に高い成型温度を要するために成型時の熱劣化が激しくなり好ましくない。

本発明に使用されるテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロパン共重合体は通常の重合法において得られるものである。即ち、重合開始剤の存在下あるいは電離性放射線照射下重合せられたものである。通常は有機あるいは無機の過酸化物の存在下、乳化、懸滴、塊状混合等の方法が用いられる。特に、重合開始剤として末端安定な共重合体を生成するバーフルオロクロロジアシルバーオキサイド等を用いて重合せしめた共重合体は特に有用である。本発明の原料としてのこれらの共重合体は特種に処理することなしに、通常の洗浄、乾燥したものを用いることができる。

本発明の方法による処理を受けた共重合体は、圧縮成型、射出成型等あらゆる塑性加工の方法によって加工することができ、高温から

特許第50-115293(4)

処理後との揮発分含量がこの直線の上にプロットされた場合であり、この直線の上では二次加熱の二次発泡が起ることを示している。

本発明によるテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロパン共重合体は、加工後の改良された機械的性質の優れた成型品を提供するものであり、このことから用いられる共重合体中のヘキサフルオロプロパン含量は5~25重量%、好みくは8~20重量%の範囲内である。ヘキサフルオロプロパン含量がこれより低い場合には、機械的性質を損なうことなく溶融加工できる特性を有する共重合体は得られないし、これより高いヘキサフルオロプロパン含量の場合には、共重合体の融点は著しく下り、高温での使用に適さなくなり、また機械的性質の優れた共重合体が得られない。

本発明に用いられる共重合体の好みの比表面積度は、 $1 \sim 100 \times 10^4$ ポイズの範囲内である。上記ヘキサフルオロプロパン含量において、比表面積度が 1×10^4 ポイズより低い場合は、好みの機械的性質の成型品は得られない。

恒温槽における窒素気中にあっても、また殆どあらゆる酸化剤、還元剤、溶剤、液品類に接する場合においても広範囲の温度領域で広範囲に用いることができる。即ち、広い範囲において電気的、機械的、化学的用途に種々の形の成型品として実用に供することができる。

次に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、実施例中「部」とあるは「重量部」を意味する。

実施例1

水360部を吸引できるジカケツト付台攪拌式ガラスライニング型オートクレーブに脱イオン水100部と亜炭酸ソーダ0.1部を仕込み、封じた後窒素ガスで数回乾燥をくり返した。次いで、ヘキサフルオロプロパン95部とテトラフルオロエチレン12.5部を仕込み、回転数140 rpmで搅拌しながら槽温を24℃に設定する。1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン(以下<1,1,3と略す)中に約30重量%の過酸で存在するジ(3,5,6-トリクロロバーフルオロヘキサ

ノイル) バーキサイド(以下 D H P と略す)を 0.218 部加えて複合を開始し、以下 5 時間おきに 2 回 D H P 0.109 部を加える。複合開始 1.5 時間後分子量調節剤として四塩化炭素 5 部を加える。この温度でオートクレーブ中の複合圧は初期比 7.9 kg/cm²G を示し、複合が泡むに従つて複合圧が下るので、テトラフルオロエチレンを加えて圧の低下を防いつつ 1 時間複合を行なつた。えたテトラフルオロエチレンは 6.8 部であつた。複合終了後モノマーを放出し、次いで粉末状のオリマーを回収し、これを洗浄、乾燥して 8.0 部の共重合体を得た。この共重合体はヘキサフルオロプロベン含量 1.0.0 重量%、比溶融粘度 4.4 × 10⁴ ポイズ、揮発分含量 0.3.6 である。

この共重合体を内径 4.0 cm、L/D 2.0 のシリンドー、圧縮比 3.2 のスクリューを有する押出機を用い、シリンドー部を入口からほほ等間隔に C₁、C₂、C₃ および C₄ の 4 つの部分に区分したとき C₁ 部 200 °C、C₂ 部 360 °C、C₃、C₄ 部およびダイス部 380 °C の温度に保ち、スクリュー回転数

加熱して溶融させたときにシート内に起る発泡の有無を目視により判定する。このとき、シート内に泡が発見されないとそのものを発泡なしとする。

なお、比較のために、押出の際のシリンドー温度 C₁ 部 200 °C、C₂ 部 300 °C、C₃、C₄ 部およびダイス部 330 °C に保ち、スクリュー回転数 3.6 rpm、押出速度 5.6 cm/s 時で上記複合後の共重合体のペレットを押し出しを行ない、引張き 240 °C で 3 時間処理したが、揮発分含量は 0.3.4 である。このペレットについて上と同様の方法で射出してシートを成型し、これについて発泡試験を行なつたところ、多数の発泡の生起が認められた。

実施例 2

実施例 1 と同じ様な複合方法で、複合温度 20 °C、複合圧 0.3 kg/cm²G として 1.5 時間複合を行ない、3.9 部の共重合体を得た。この共重合体のヘキサフルオロプロベン含量 1.5.0 重量%、比溶融粘度 2.4 × 10⁴ ポイズ、揮発分含量 1.0.6 である。

この共重合体を実施例 1 と同じ押出機を用い、

特開昭50-119293(5)

1.8 rpm、押出速度 5 cm/s 時においてペレットを押出した。得られたペレットの比溶融粘度は 4.1 × 10⁴ ポイズ、揮発分含量は 0.3.1 である。このペレットを加熱炉中 240 °C で 3 時間、1.7 時間、6.0 時間処理したところ、比溶融粘度は変らず、揮発分含量は各々 0.1.7 % (初期揮発分含量の 47.2 %)、0.1.8 % (同 5.0 %)、0.1.7 % となつた。なお、同じペレットを成圧下 240 °C で 3 時間処理したところ、揮発分含量は 0.1.8 である。

これらのペレットを日本製鉄製の N-65 型スクリュー射出成型機を用い、シリンドー C₁ 部 300 °C、C₂ 部および C₃ 部 380 °C、ノズル部 380 °C および金型 200 °C の温度に保ち、印 3.0 mm、長さ 1.10 mm および幅み 2 mm のシートに成型した。この射出成型品について次の条件下で発泡試験を行なつて発泡の生起の有無を観察したところ、上記いずれの成型品にも発泡の生起を全く認めなかつた。

発泡試験は、成形シートを 300 °C で 1.0 分間

シリンドー温度 C₁ 部 200 °C、C₂ 部 360 °C、C₃、C₄ 部およびダイス部 380 °C、スクリュー回転数 1.8 rpm、押出速度 3 cm/s 時でペレットを押出したところ、揮発分含量は 1.0.4 % と変らなかつたが (サンプル 1)、このペレットを 240 °C で 1.7 時間、成圧下加熱処理を行つたところ、揮発分含量は、0.5.4 % (初期揮発分含量の 51.9 %) が減少した (サンプル 2)。

また、この共重合体を同様にしてシリンドー温度 C₁ 部 200 °C、C₂ 部 300 °C、C₃、C₄ 部およびダイス部 320 °C、スクリュー回転数 3.6 rpm、押出速度 6 cm/s 時でペレットを押出し、更に、240 °C で 1.7 時間加熱処理を行なつたが、揮発分含量は初期と変らず 1.0.4 % であつた (サンプル 3)。

以上の 3 つのサンプルを用いて実施例 1 に記載したのと同じくシートを射出成型し、同様な発泡試験を行ない、さらに引張試験により引張強さおよび伸びを測定した。結果を第 1 表に示す。

第1表

サンプル番号	引張試験		発泡状態
	引張強さ(kg/cm^2)	伸び(%)	
1	176	94	あり
2	171	194	なし
3	181	96	あり

この結果より、本発明方法より逸脱した方法で製造した成形品（サンプル1および3）は、伸びおよび発泡の点において劣ることが認められた。これにより、本発明方法における第二段階の触点以下の加熱処理を受けることで共重合体の機械的性質や溶融時の発泡が改善されることがわかる。

実施例3

実施例2で得られた溶合後の共重合体を用い、内径6.8mm、L/D2.8のシリンダーを有するペント式押出機を用い、溶融部のシリンダー温度880°Cでペレット押出しを行なった。ペント部で真空に引きながら押出した場合、ペレットの保

った。

この共重合体を用い、実施例1の押出機でペレット押出しを行なった。溶融部のシリンダー温度370°C、押出速度5mm/sでペレット押出しし、更に240°Cで17時間加熱処理したものは揮発分含量0.34%（初期揮発分含量の7.3%）であった（サンプル1）。また、同様に溶融部のシリンダー温度390°C、押出速度8mm/sでペレット押出しを行ない、240°Cで17時間加熱処理したペレットは揮発分含量0.29%（初期揮発分含量の6.6%）であった（サンプル2）。

内径25mmのシリンダーを有する押出機でこれらのペレットを用いて、シリンダー温度310~330°C、ダイス部375~880°C、スクリュー回転数20r/minでパイプ成型を行なった。このパイプ片を300°Cで10分間加熱して発泡の有無を調べたところ、サンプル1から成形したものはやや発泡が認められたが、サンプル2から成形したものは発泡は認められなかった。

特許出願人 ダイキン工業株式会社
代理人 弁理士 青山 蔡外1名

特開昭50-115293(6)
発泡分含量は0.75%であったが、240°Cで17時間加熱処理すると0.56%に下った。このことは、ペレット押出しの溶融部引きだけでは揮発分含量は充分に下らないことを示している。

一方、ペント部を真空に引きない場合は、ペレット押出し直後では揮発分含量は0.97%であったが、240°Cで17時間加熱処理すると0.59%に下った。このペレットから実施例1に記載したのと同じ方法によりシートを射出成型し、発泡試験を行なったところ、シートに発泡の生起を認めなかつた。

実施例4

実施例1と同様の組合方法において、オートクレーブにさらに四塩化炭素3部を加え、重合温度30°C、重合圧9.7kg/cm²Gにおいて、開始触媒Pは重合開始時に0.25部以下3.5時間後には0.67部を追加して21時間重合を行なつた。得られた共重合体は10.7部で、この共重合体のヘキサフルオロプロベン含量12.5重量%、比溶融粘度 7.7×10^4 ボイス、揮発分含量0.44%であ

5.添附書類の目録

(1) 明細書	1 頁
(2) 媒介書	1 頁
(3) 契約書	1 頁
(4) 領収書	1 頁

6.前記以外の発明者および代理人

(1) 発明者

住所 兵庫県尼崎市坂口坂口800
氏名 オカモト
奥 田 正 弘
住所 大阪府豊中市新千里南町1-1-911
氏名 オカモト
奥 田 真 経
住所 大阪府茨木市一津屋790
氏名 オカモト
足 立 昭 滉
住所 大阪府茨木市北櫻丘4-5-13
氏名 オカモト
奥 野 興

(2) 代理人

住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内
電話 大阪 (06) 262-5521
氏名 弁理士 (6852) 田 村 勝 生

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.